

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PHOTOPOLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP59125723
Publication date: 1984-07-20
Inventor(s): UCHIDA HIROYUKI; others: 01
Applicant(s): MITSUBISHI RAYON KK
Requested Patent: ☐ JP59125728
Application Number: JP19830000887 19830107
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C1/68; C08F2/44; C08F2/48; C08F291/00; G03F7/10
EC Classification:
Equivalents: JP1742042C, JP4026101B

Abstract

PURPOSE: To improve the adhesive strength of a photopolymerizable resin composition to a metallic surface by adding a very small amount of a specified compound to the composition which is used to form a photoresist for a printed wiring board.

CONSTITUTION: This photopolymerizable resin composition consists of a thermoplastic polymer for a binder, a cross-linkable monomer having an ethylenic unsatd. group in the molecule, a photopolymn. initiator, and theophylline. Theophylline is a very effective component for improving the adhesive strength of a photoresist to a metallic plate. The amount of the compound contained in the composition depends on the components of the photoresist, the ratio among the components and the hardness of the photoresist after photosetting, and the preferred amount is 0.001-1wt% so as to produce a significant adhesive effect. More than the upper limit of the compound reduces the sensitivity, and less than the lower limit of the compound is liable to cause throwing during solder plating

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—125728

⑬ Int. Cl.³
G 03 C 1/68
C 08 F 2/44
2/48
291/00
G 03 F 7/10

識別記号

庁内整理番号
7267—2H
7102—4J
7102—4J
7167—4J
7124—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)7月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 光重合性樹脂組成物

⑯ 発明者 中内純

大竹市御幸町20番1号三菱レイ
ヨン株式会社内

⑰ 特 願 昭58—887

⑱ 出 願 昭58(1983)1月7日

⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

⑳ 発 明 者 内田広幸

東京都中央区京橋2丁目3番19
号

大竹市御幸町20番1号三菱レイ
ヨン株式会社内

㉑ 代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

明 細 書

1 発明の名称

光重合性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1. (a) バインダー用熱可塑性重合体

(b) 分子中に少なくとも1個のエチレン性不
飽和基を有する架橋性単量体

(c) 光重合開始剤および

(d) テオフィリン

よりなる光重合性樹脂組成物

3 発明の詳細な説明

本発明は、金属表面への密着が改善された、
特にプリント配線板用のフォトレジストの形成
に用いられる光重合性樹脂組成物に関する。

フォトレジストを用いたプリント配線板の製
造は一般に次の工程よりなる。(1) ガラス・エ
ポキシ銅張積層板等の基板にフォトレジストを
積層する。(2) パターンマスクフィルムを通し
て画像形成できるように活性光線を照射する。

(3) 適当な現像液でフォトレジストの未硬化部

分を選択的に溶解除去し、銅面を露出させると
共にレジストパターンを形成する。(4) 露出銅
面上に電気銅メッキした後、電気ハンダメッキ
を行なう。(5) 硬化レジストを適当な溶媒で剥
離し、銅面を露出させる。(6) ハンダメッキ層
をレジストとして露出銅面を適当な溶媒でエッ
チングし、ハンダコートした部分が配線部とな
るプリント配線板を得る。

これらの製造工程において、フォトレジスト
に対する特に重要な要求性能は、フォトレジ
ストがメッキ液等の液体に侵されず、フォトレ
ジストに被覆された基材を十分に保護できること
である。特にハイスローハンダメッキ時に生じ
る硬化レジストの剥離は、硬化レジストと銅面
間へのメッキ液の浸み込みとをなつて、回路部以
外にもハンダがメッキされ、導線間の短絡、導
線幅の拡大、導線周辺部の形状の乱れ等の問題
を生じていた。

これらの問題は硬化レジストと銅面の密着力
の不足によるものでありこのため密着促進剤の

研究開発が行なわれ、米国特許第3,622,334号明細書に記載されるようなベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾールのような複素環式窒素含有化合物を光重合性樹脂組成物に添加すること等が提案されている。

しかしながら、近年の高密度、高精度化によるライン幅の狭い配線を用いたプリント配線板を製造するには上記複素環式窒素含有化合物の添加量を増加しなければ高精度パターンが得られず、このことが新たな問題を引き起こす原因となつている。すなわちベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾールの増加は従来から、フォトレジストのパターン形状確認のため必須な染料を退色したり、フォトレジストの感度を低下させる。一方感度向上のため光重合開始剤の添加量を増すと解像されたパターン断面が逆台形となり、解像度の低下を生じる。また分子量の小さい添加剤の量を増加すると、多くの工程で硬化レジスト層の溶解を促進し、レジスト膜の耐性の低下をきたす点から好ましくない。

または膨潤するものであれば種々のものが使用できる。具体例としては、1,1,1トリクロロエタンを現像液とするフォトレジストの場合、ポリメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体が用いられる。メタクリル酸メチルと共重合するのに使用される単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル(アクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルの意以下同様)、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸セ-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸エステル、ステレンなどがあげられる。

一方、炭酸ナトリウム等のアルカリ希薄溶液を現像液とするフォトレジストの場合は、前記

本発明者らは、上記したような従来からある問題点を克服すべく鋭意検討した結果、光重合性樹脂組成物に、特定の化合物を極めて少量添加することにより、金属面への密着性が改善できるを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨とするところは

- (a) バインダー用熱可塑性重合体
- (b) 分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体
- (c) 光重合開始剤および
- (d) テオフィリン

よりなる光重合性樹脂組成物にある。

本発明の光重合性樹脂組成物の特徴は、前記の一般式(1)で示される化合物を含有しているため、フォトレジストと銅板との密着性が優れ、レジスト剝離、メンケもぐり等の現象を全く引き起さず微細パターンのプリント配線板の製造に適している。

本発明の組成物を構成するバインダー用熱可塑性重合体は、使用する現像液に可溶であるか

の(メタ)アクリル酸エステルまたはステレン等とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボン酸との共重合体があげられる。

本発明のバインダー用熱可塑性樹脂は、使用目的によつて分子量、共重合体の組成を一概に決められないが、分子量の範囲としては現像または皮膜特性の点から20,000~200,000がよい。

本発明の組成物を構成する分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のポリエステルアクリレートやエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等があげられ、これらは1種またはそれ以上併用して、組成物中25~50重量%の範囲で使用される。架橋性

単量体の使用量が25重量%未満では硬化皮膜の強度が十分でなく、また50重量%をこえるとフォトレジストが軟くなりすぎてコールドフローを起しやすい。

本発明の組成物を構成する光重合開始剤は公知の例えば、ベンゾフェノン、シヒラズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、 α -ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオキサントン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケトン類等があげられ、これらは1種または2種以上を併用できる。組成物中の光重合開始剤の使用量はコスト、パターン¹の仕上がり具合あるいは解像度の点から0.5〜5重量%である。また本発明において使用するテオフラリンは、フォトレジストの金属板への密着性を改良するための極めて有効な成分である。この化合物の組成物への添加量は、フォトレジストの組成成分と組成比、および光硬化後のフォトレジストの硬さによつて一概に決められないが、有効な密着

フォトレジストとしてそれを金属面にラミネートしたものとして用いられる。フォトレジスト層の厚みは用途によつて異なるが、乾燥後の厚みで5〜100 μm 程度である。

液状レジストとした時の保護フィルムとしてはポリエチレン、ポリプロピレンのような不活性なポリオレフィンフィルムが好ましく用いられる。ドライフィルムフォトレジストはポリエステル¹の支持フィルム上に光重合性樹脂組成物を塗布し、乾燥後、ポリオレフィンの保護フィルムを積層して作られる。

次にアートワークと呼ばれるネガまたはポジマフクパターンフィルムを通して活性光線を照射する。活性光線としてはカーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。露光量は一概に決められないが300 mJ/cm^2 、好ましくは50〜200 mJ/cm^2 である。活性光線露光後、適当な現像液を用いて未露光部分を洗淨除去することにより硬化部分のレジスト

効果を得るための量は組成物中0.001〜1重量%、好ましくは0.01〜0.5重量%の範囲である。多すぎると感度が低下し、少なすぎるとハンダメッキ等にメッキもぐりを起しやすい。

本発明の組成物は、希釈剤の不存在下で使用可であるが、ベース樹脂を溶解させ、かつ沸点のあまり高くない溶剤、例えばメチルエチルケトン、メチレンクロリド、塩化メチレン/メチルアルコール混合物、またはイソプロピルアルコール等を併用した方が好ましい結果を与える。溶剤の使用量は組成物に対して200重量%以下、好ましくは100〜200重量%である。

本発明の組成物は、必要に応じて可塑剤、熱重合抑制剤、充填剤等を添加することもできる。

以上のべたような成分組成からなる本発明の光重合性樹脂組成物は、金属面、例えば銅、ニッケル、クロム好ましくは銅の上にラミネートして用いられる。使用法としては液状のレジストとして金属面に塗布し、乾燥後、保護フィルムを被覆して用いるか、またはドライフィルム

パターンを得る。

現像液は、安全で安定である必要がある。しかし特に重要な点は現像の操作性、すなわちフォトレジストの硬化部と未硬化部の溶解速度差が極めて大きく、未硬化部の溶解速度が適度に速いような溶媒を現像液として選択することである。一般溶剤現像型のフォトレジストでは、1,1,1-トリクロロエタン、アルカリ現像型のフォトレジストでは炭酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましく用いられる。

現像の方法は、デップ方式、パドル方式、スプレー方式等があるが、高圧スプレー方式が解像度向上には最も適している。

現像後に行なわれる電気銅メッキは、硫酸銅メッキ、ピロリン酸銅メッキが用いられ、ハンダメッキにはハイスローハンダメッキが多く用いられている。

本発明の光重合性樹脂組成物は、金属積層板の配線加工、特にプリント配線板に使用される銅張り積層板の配線加工に対して、極めてすぐ

れたレジスト性能を有するため、高精度、高密度化が要求される配線加工に適したものである。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、実施例中の部は重量部を表わす。

実施例1～6、比較例1

ガラス・エポキシ銅張積層板上に、下記の組成からなる感光性樹脂組成物

ポリメタクリル酸メチル	100部
(分子量(M_n)=60,000)	
トリメチロールプロパントリアクリレート	50部
ポリエチレングリコールジアクリレート	10部
ベンジルジメチルケタール	1部
ハイドロキノン	0.05部
マカライトグリーン	0.1部
メチルエチルケトン	150部
テオフォリン	変量

をドクターナイフで塗布し、乾燥してメチルエチルケトンを放散させてフォトレジストの厚みを $50\mu\text{m}$ とした。この上に $25\mu\text{m}$ 厚のポリエチレン製フィルムを保護膜として積層し、さ

水洗洗浄を約1分間行なつた後、約15%の硫酸水溶液浴に1分間浸漬し、再びスプレー水洗を1分間行なつた。

次いでピロリン酸銅メッキ槽($\text{PH}=8.2\sim 8.4$ 、温度 $50\pm 2^\circ\text{C}$)に入れて45分間 $2.7\text{A}/\text{dm}^2$ でメッキを行なつた。

メッキ終了後、直ちに水洗し、15%過リン酸水溶液に浸漬し、次いで下記の組成

銅	15g (ハンダメッキ液1g当たり量)
鉛	10g (")
遊離硼フッ酸	400g (")
遊離硼酸	21.6g (")
ペブトン	5.2g (")

を有するハイスローハンダメッキ浴中で、室温にて $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ でハンダメッキを行なつた。メッキ終了後水洗を行ない乾燥した。メッキ製品のもぐり現像を顕微鏡するため、試料を切り出し、レジスト断面を光学顕微鏡で観察した。結果を図1に示す。

らてこの上にアートワークを密着して超高圧水銀灯で露光した。アートワークは $50\mu\text{m}$, $60\mu\text{m}$, $80\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンを用いた。露光に使用した超高圧水銀灯はウシオ電機(株)製、USH-1020で $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。この際の露光強度は、ウシオ電機(株)製紫外線強度計UIT-100に受光器UVD-365Pを取付けて測定し $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 一定とした。

露光後20分間放置して、保護フィルムを剥離し、1,1,1-トリクロロエタンを入れたデュボン社製デュボン“C”プロセスサ中で現像した。温度は $18\sim 20^\circ\text{C}$ に保ち、通過速度は $200\text{cm}/\text{分}$ で、スプレー圧力は $1.4\text{Kg}/\text{cm}^2$ に調節した。

次いで現像処理したものを中性洗剤水溶液中に室温で約1分間浸漬し、脱脂後、オーバフロータンクでスプレー水洗を約1分間行ない、次いで約20重量%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液中に1分間浸漬した。引続き再びスプレー

比較例2～8

添加剤テオフォリンをベンゾトリアゾールに変えかつその使用量および露光量を表1に示すようにした以外は実施例1と同様な方法をくり返してメッキを行ないその性能を評価した。得られた結果を表1に示す。

表

	試 加 剤 (部)	パターン化 必要な露光 量(mJ/cm^2)	メツキ後のレジストの状態				染料によるパターン 判 別
			50 μm	60 μm	80 μm	100 μm	
比較例 1	テオフェリン 0.1	80	レジスト 剥離	レジスト 剥離	レジスト 剥離	レジスト 剥離	良 好
実施例 1	" 0.01	"	良 好	良 好	良 好	良 好	"
" 2	" 0.05	"	"	"	"	"	"
" 3	" 0.1	"	"	"	"	"	"
" 4	" 0.5	"	"	"	"	"	"
" 5	" 1.0	"	"	"	"	"	"
" 6	" 5.0	"	露光不足 現像不可	露光不足 現像不可	"	"	退色により困難
比較例 2	ベンゾトリアゾール 0.01	"	レジスト 剥離	レジスト 剥離	メツキ もぐり	メツキ もぐり	良 好
" 3	" 0.1	"	"	メツキ もぐり	良 好	良 好	"
" 4	" 1.0	"	露光不足 現像不可	露光不足 現像不可	"	"	退色により困難
" 5	" 5.0	"	"	"	露光不足 現像不可	露光不足 現像不可	"
" 6	" 0.1	100	レジスト 剥離	レジスト 剥離	メツキ もぐり	良 好	良 好
" 7	" 1.0	180	"	メツキ もぐり	良 好	"	"
" 8	" 5.0	270	露光不足 現像不可	露光不足 現像不可	"	"	退色により困難

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和58年5月2日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

特願昭58-887号

2. 発明の名称

光重合性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603)三菱レイヨン株式会社

取締役社長 金 湯 節 三

4. 代 理 人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社 内

(6949) 弁理士 吉 沢 敏 夫

5. 補正命令の日付

自 発 補 正

6. 補正の対象

明細書「特許請求の範囲」の第5項
明細書「発明の詳細な説明」の第58段

7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の如く補正する。

(2) 明細書第4頁第1行～12行記載の「本発明者らは、……よりなる光重合性樹脂組成物にある。」を「本発明者らは、上記したような従来からある問題点を克服すべき鋭意検討した結果、光重合性樹脂組成物に、特定の化合物を極めて少量添加することにより、金銀面への密着性が改善できることを見出し本発明を完成した。」

すなわち、本発明の要旨とするところは、

(a) バインダー用熱可塑性重合体

(b) 分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋性重合体

(c) 光重合開始剤および

(d) テオフェリン

よりなる光重合性樹脂組成物にある。」に補正する。

(3) 明細書第5頁第7行～10行記載の「(メタ)アクリル酸メチル(……)、(メタ)アクリル酸エチル、」を「アクリル酸メチル、

(メタ)アクリル酸エチル(アクリル酸エチルまたはメタクリル酸エチルのほ、以下同様)に補正する。

- (4) 明細書第7頁第6行〜7行記載の「シヒラズケトン」を「ミヒラズケトン」に補正する。
- (5) 明細書第7頁第10行〜11行記載の「ベンジルジメチルケタール」を「ベンジルケタール」に補正する。
- (6) 明細書第11頁第14行目記載の「マカライトグリーン」を「マラカイトグリーン」に補正する。
- (7) 明細書第15頁表1の比較例1添加剤(部)の欄「テオフィリンα」を「テオフィリンβ」に補正する。

特許請求の範囲

- (a) バインダー用熱可塑性重合体
- (b) 分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体
- (c) 光重合開始剤および
- (d) テオフィリン
- よりなる光重合性樹脂組成物」